

DERWENT-ACC-NO: 1999-195890

DERWENT-WEEK: 199920

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of macromolecular solid electrolytic thin film - by dissolving a polyether polymer and an electrolytic salt cpd. in an organic solvent, applying the polyether polymer and the electrolytic salt cpd. on a parting base material, and then removing solvent

PATENT-ASSIGNEE: DAISO CO LTD[OSAS]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0188230 (July 14, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11039940 A	February 12, 1999	N/A	006	H01B 001/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11039940A	N/A	1997JP-0188230	July 14, 1997

INT-CL (IPC): B29C041/12, B29K071:00, B29L007:00, C08J005/18, C08K003/00, C08K005/00, C08L071/02, H01B001/12, H01M006/18, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11039940A

BASIC-ABSTRACT:

The prodn. comprises: (a) dissolving a polyether polymer of formula $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-CH-O-})_k\text{-R1)-O-})_n\text{-(CH}_2\text{-CH(R2)-O-})_p\text{-}$ (A) having a wt.-average molecular wt. of 100,000-4,000,000 and an electrolytic salt cpd. in an organic solvent having a b.pt. of 60-300 deg. C; (b) applying the polyether polymer and the electrolytic salt cpd. on a parting base material; (c) removing the solvent from the polyether polymer and the



find R1
(look for
 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$)

electrolytic salt cpd. to form a macromolecular thin film. In (A) m = 50-95 mol %; n = 5-50 mol %; p = 0-10 mol %; R1 = a 1-12C alkyl gp.; R2 = a substit. contg. a crosslinking reactive gp.; k = 1-4.

Also claimed is that the deposition is done by transferring the macromolecular solid electrolytic thin film on an electrode.

ADVANTAGE - The macromolecular solid electrolytic thin film has a very superior parting property. The result easily, directly transfers the macromolecular thin film having low crystallinity and low strength on the electrode with the thin film shape retained. Direct transfer is provided to a negative electrode using metal lithium.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A25 A85 L03 X12 X16

CPI-CODES: A05-H01B; A08-S02; A12-E09; L03-E01B;

EPI-CODES: X12-D01C; X16-A02; X16-B01F;

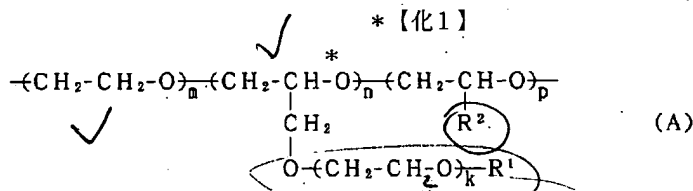
(11)特許出願公開番号

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式A:



(式中、mが50～95モル%、nが5～50モル%、pが0～10モル%、R¹は炭素数1～12のアルキル基、R²は架橋反応性基を含む置換基、kは1～4の整数)で示される重量平均分子量10万～400万のポリエーテル重合体および電解質塩化合物を、沸点60℃～300℃の有機溶媒に溶解させ、これを離型性の基材上に塗布した後、溶媒を除去し、高分子薄膜を形成することを特徴とする高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項2】 式Aで示されるポリエーテル重合体においてmが60～90モル%、nが5～40モル%、pが0～5モル%、R¹は炭素数1～6のアルキル基、R²は反応性ケイ素基、エポキシ基、エチレン性不飽和基またはハロゲン原子に結合したアルキル基からなる基であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項3】 有機溶媒が、30重量%～70重量%の芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項4】 芳香族化合物が、ベンゼン、トルエン、キシレンのうちいずれか1種以上を含んだものであることを特徴とする請求項3に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項5】 離型性の基材の表面が、シリコン加工されていることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項6】 離型性の基材上に塗布した後、溶媒を除去し、さらにポリエーテル重合体を架橋することを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項7】 ポリエーテル重合体および電解質塩化合物の他に、さらにイオン伝導性有機化合物を有機溶媒に溶解させることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7にいずれかに記載の方法で製造された高分子固体電解質薄膜を電極上に転写することを特徴とする高分子固体電解質薄膜の電極上への積層方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質薄膜の製造方法および積層方法に関する。

【0002】

【従来技術】高分子固体電解質は、従来の電解液を使用した電池に比べて液漏れ等の問題がなく、高信頼性を確

※保できるという利点があるため、近年脚光を浴びている。しかし固体電解質は、従来の電解液に比べてイオン伝導度が低いため、内部抵抗が高くなり、電池の電解質として用いた場合にはきわめて小容量のものしか得られないという欠点を有するが、これを補うために固体電解質の厚みを薄くするという方法がとられる。この厚さは通常50μm以下が適当と考えられている。

【0003】例えば固体電解質薄膜を作成する方法として特開平5-47386の実施例に示されるように、固体電解質溶液をガラス基板上に塗布して薄膜を作成する方法があげられる。しかし、この方法だと基板と高分子薄膜との密着性が高いため薄膜を単独で剥離させることが困難になる。この問題を克服するために特開平5-198303では正極上に直接高分子固体電解質の溶液を塗布し、乾燥させることにより高分子薄膜を作製するという方法がとられているが、この方法は正極が膨潤する、あるいは正極材料が溶剤に溶けだし流れるといった問題が生ずる。あるいは負極上に直接コーティングする方法を用いる場合、負極に金属リチウムを用いると、溶媒がリチウムと反応するという問題がある。また、特開平7-161362には固体電解質ポリマー自体を溶解させた後、Tダイスのついた押し出し機より正極上へ直接コーティングする方法がとられているが、この方法は高分子固体電解質として十分に薄い薄膜を作製するには不適であり、また押し出し機に供するに必要な温度領域で高分子固体電解質が変性あるいは分解するといった問題が生ずる。

【0004】また、一般に重量平均分子量が10万以上の高分子量のポリマーは重量平均分子量が1万以下のポリマーに比べて室温でも形状を保持しやすい等の利点があるが、コーティングに適した粘度を得るには通常10wt.%以下の低濃度の溶液でなくてはならない。このような低濃度の溶液は、通常固体電解質として必要とされる膜厚の膜を得るために、比較的厚い塗布厚を必要とする。このため乾燥時に溶媒の蒸発に伴う多量の気泡が発生し、固体電解質薄膜には不適なものしか得ることができなかった。

【0005】

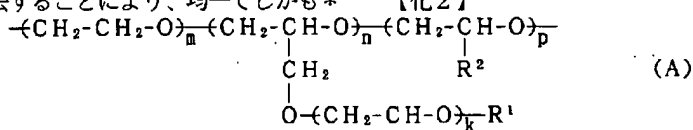
【本発明が解決しようとする課題】以上の実情に鑑み、本発明は優れた加工性および均一性を有する高分子固体電解質薄膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題

3

を解決することを目指して鋭意検討の結果、特定の割合でエーテル基および／または架橋反応性を含む基を有するポリエーテル重合体および電解質塩化合物を沸点60℃以上の有機溶媒に溶解させ、これを離型性の基材上に塗布した後、溶媒を除去することにより、均一でしかも*



(式中、mが50～95モル％、nが5～50モル％、pが0～10モル％、R¹は炭素数1～12のアルキル基、R²は架橋反応性基を含む置換基、kは1～4の整数)で示される重量平均分子量が10万～400万のポリエーテル重合体および電解質塩化合物を、沸点60℃～300℃の有機溶媒に溶解させ、これを離型性の基材上に塗布した後、溶媒を除去し、高分子薄膜を形成することを特徴とする高分子固体電解質薄膜の製造方法を提供する。

【0008】ポリエーテル重合体においてはエチレンオキシド繰り返し単位のリモル分率が9.5%以下である。このことは、この重合体が結晶性が低く、イオン伝導性に優れていることを示している。さらに結晶性が低いことにより、電極とポリマーとの接着性がよくなるので、電極と固体電解質界面との間で、イオン伝導性が向上する。結晶性の指標となるポリマーの融解熱量が70 J/g以下、より好ましくは50 J/g以下が好ましい。R²基を有する架橋性繰り返し単位の割合pが10モル%以上になると、弾力性がなくなり、表面が平滑な薄膜にはならず、接着性がなくなる。

【0009】特に、式Aで示されるポリエーテル重合体において、mが60～90モル％、nが5～40モル％、pが0～5モル％、R¹は炭素数1～6のアルキル基、R²は反応性ケイ素基、エポキシ基、エチレン性不飽和基またはハロゲン原子に結合したアルキル基であることが好ましい。

【0010】ポリエーテル重合体におけるR²基を有する繰り返し単位は、架橋反応基を含む置換基を有するモノマーによって構成される。R²は架橋性反応基に結合したアルキル基であってよい。架橋性反応基は、反応性ケイ素、エポキシ基、エチレン性不飽和基およびハロゲン原子である。架橋反応性基を含む置換基を有するモノマーとしては、反応性ケイ素基含有モノマー、追加的エポキシ基含有モノマー、エチレン性不飽和基含有モノマーまたはハロゲン原子含有モノマーであってよい。

【0011】反応性ケイ素を有するモノマーとしては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、1,2-エポキシブチルトリメトキシシラン、1,2-エポキシペンチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げら

*加工性がよい高分子固体電解質薄膜が作製できることを見出した。

【0007】本発明は、

式A:

【化2】

10※れる。

【0012】追加的エポキシ基含有モノマーとしては、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、ジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサン、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、カテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

【0013】エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフエニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、オリゴエピクロロヒドリンアリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。ポリエーテル重合体は、エポキシドモノマーを重合する通常の重合方法によってモノマーを重合することによって得られる。

【0014】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体もしくは該共重合体の架橋体、および有機溶媒あるいは数平均分子量が200～5000のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかより成る組成物に可溶のものならば何でもよいが、以下に挙げるものが好ましく用いられる。

【0015】即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジニウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ

素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $\text{R}^{10}\text{SO}_3^-$ 、 $[(\text{R}^{10}\text{SO}_2)(\text{R}^{11}\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{R}^{10}\text{SO}_2)(\text{R}^{11}\text{SO}_2)(\text{R}^{12}\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、および $[(\text{R}^{10}\text{SO}_2)(\text{R}^{11}\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、およびYは電子吸引性基である。好ましくは R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は各々独立して炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、又はトリアルキルアンモニウム基である。 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は各々同一であっても、異なってもよい。

【0016】金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAg金属から選ばれた金属の陽イオンが

【0017】可溶性電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖および側鎖を含めたエーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比〔(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)〕の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性および得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0018】有機溶媒は、1気圧において沸点60℃～300℃、例えば、80℃～130℃を有する。有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素芳香族化合物、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族化合物、またはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。また、有機溶媒の配合割合、配合方法は任意である。

【0019】有機溶媒が30重量%～70重量%の芳香族化合物を含むことが好ましい。こうすることでコーティング溶液としてより適した濃度および粘度の溶液を得ることができる。30重量%よりも低いと、コーティング

溶液の粘度が高すぎて目的の薄膜を作製することができない場合がある。また、70重量%よりも多いと、電解質塩化合物を溶解させることができなくなる、あるいは、離型性の基材にコーティングするときに溶液がはじかれて均一な膜が作製できない等の問題が生ずる場合がある。芳香族化合物が、ベンゼン、トルエン、キシレンのうちいずれか1種以上を含んだものであることがさらに好ましい。

【0020】離型性を有する基材としてはテフロン、シリコン加工紙、ポリプロピレンラミネート紙、ウレタンラミネート紙、シリコン加工PET等が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。また、離型性の基材の表面は、シリコン加工されたものが好ましい。

【0021】離型性の基材への塗布としては、リバースロールコート、正回転ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ロッドコート、カーテンコート、ファウンテンコート、エアドクタコート、キスコート、ブレードコート、キャストコート、スプレイコート、スピニングコート、押し出しコート、ホットメルトコート等を用いた方法が挙げられる。

【0022】また離型基材上への塗布した後の溶媒の除去方法であるが、真空乾燥、あるいは加熱乾燥のいずれでもよく、またこれらを組み合わせても良い。乾燥温度は-40～400℃、より好ましくは25℃～200℃の範囲内が好ましい。乾燥時間は2時間以内、より好ましくは30分以内、更に好ましくは5分以内が好ましい。また乾燥時の雰囲気を N_2 、Ar等の不活性ガスで置換しても良い。

【0023】さらに、高分子固体電解質薄膜の製造方法は、ポリエーテル共重合体の架橋工程を含んでよい。架橋は、ポリエーテル重合体、電解質塩化合物および有機溶媒からなる薄膜用組成物を離型性基材上へ塗布する前または後のいずれであってもよいが、塗布後が好ましい。架橋方法は、架橋反応性を含む置換基によって異なってもよい。例えば、反応性ケイ素基含有共重合体の架橋方法としては、触媒量の水を添加し、加熱などの処理が挙げられる。側鎖のエポキシ基含有共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、酸無水物類などの添加が挙げられる。また、エチレン性不飽和基含有共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギーを用いてよい。水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。ハロゲン原子含有共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類等の架橋剤添加が挙げられる。

【0024】また高分子薄膜にイオン伝導性有機化合物を含んでよい。イオン伝導性有機化合物は、液体であってもよい。イオン伝導性の液体としては、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、プロピレンカーボネ

ート、 γ -ブチラクトン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホランまたはこれら2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。またイオン伝導性有機化合物の配合方法としては、イオン伝導性有機化合物を重合体、電解質塩化合物と一緒に有機溶媒に溶解させ、これを基材に塗布後、150℃以下の温度で有機溶媒のみを除去する方法や、重合体、電解質塩化合物を有機溶媒に溶解させ、これを基材に塗布、乾燥後、イオン伝導性化合物（特に、液体）を含浸させる等の方法があるが、これらに限定されるものではない。イオン伝導性有機化合物の配合割合は任意である。

【0025】また高分子薄膜に機械的強度を上げるための補強剤を入れても良い。補強剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアの粉体状のものやあるいは紙、不織布といったシート状のもの、またはこれら2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。補強剤を高分子薄膜に組み込む方法としては、補強剤が粉体の場合、コーティング溶液作製時に一緒に混入させる方法や、補強剤がシート状の場合、これにコーティングする等の方法があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】本発明は、作製された高分子固体電解質薄膜を電極上に転写することを特徴とする高分子固体電解質の電極への積層方法も提供する。転写方法は、得られた高分子固体電解質薄膜が基材と電極の間に位置する状態で、高分子固体電解質薄膜を有する基材を電極と貼り合わせた後に、基材と電極を引き離すことからなる。離型性の基材のみが剥がれ、高分子固体電解質薄膜が付着した電極が得られる。基材と貼り合わせる電極は、正極であつても、負極であつてもよい。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】製造例1

正極の作成例

式Aにおいて、 $m=80$ モル％、 $n=20$ モル％、 $p=0$ モル％、 R^1 =メチル基、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体10g、コバルト酸リチウム35g、アセチレンブラック5g、過塩素酸リチウム1.45gをアセトニトリル80gに溶解させ、ブレードコートにて幅15cm、長さ20cm、厚さ30 μ mのアルミ箔上に塗布し、乾燥させ、正極を形成した。正極の厚さは50 μ mであつた。

【0029】負極の作成例

式Aにおいて、 $m=80$ モル％、 $n=20$ モル％、 $p=0$ モル％、 R^1 =メチル基、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体10g、難黒鉛化カーボン30g、過塩素酸リチウム1.45gをアセトニトリル80gに溶解させ、ブレードコートにて幅15cm、長さ20

cm、厚さ30 μ mの銅箔上に塗布し、乾燥させ、負極を形成した。負極の厚さは50 μ mであつた。

【0030】実施例1

式Aにおいて、 $m=80$ モル％、 $n=20$ モル％、 $p=0$ モル％、 R^1 =メチル基、 $k=3$ である重量平均分子量100万の共重合体（融解熱量20J/g）10g、過塩素酸リチウム1.45gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙（離型紙）に塗布し、大気中100℃で1時間乾燥し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は50 μ mであつた。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙のみをはがした。すると正極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0031】実施例2

実施例1と同様にして作製した高分子固体電解質薄膜を負極上に貼り合わせ、離型紙のみをはがした。すると負極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0032】実施例3

実施例1と同様にして作製した高分子固体電解質薄膜を厚さ0.5mmの金属リチウム箔上に貼り合わせ、離型紙のみをはがした。すると金属リチウム箔上に均一に転写された固体電解質薄膜が作製された。

【0033】実施例4

式Aにおいて、 $m=80$ モル％、 $n=20$ モル％、 $p=0$ モル％、 R^1 =メチル基、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体（融解熱量20J/g）10g、過塩素酸リチウム1.45gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中100℃で1時間乾燥し、シリコン紙上に高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は50 μ mであつた。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙のみをはがした。すると正極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0034】実施例5

式Aにおいて、 $m=77$ モル％、 $n=20$ モル％、 R^1 =メチル基、架橋用モノマー成分としてアリルグリシジルエーテル（ $p=3$ モル％）、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体（融解熱量20J/g）10g、過塩素酸リチウム1.45gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中100℃で1時間乾燥し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は50 μ mであつた。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙のみをはがした。すると正極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0035】実施例6

式Aにおいて、 $m=77$ モル%、 $n=20$ モル%、 R^1 =メチル基、架橋用モノマー成分としてアリルグリシジルエーテル($p=3$ モル%)、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体(融解熱量 20 J/g)10g、過塩素酸リチウム1.45g、架橋助剤としてトリエチレングリコールジメタクリレート0.5g、ラジカル開始剤としてジクミルパーオキサイド0.05gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中 100°C で1時間乾燥した後、さらに架橋するために窒素雰囲気下において 150°C で5時間処理し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙のみをはがした。すると正極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0036】実施例7

式Aにおいて、 $m=77$ モル%、 $n=20$ モル%、 R^1 =メチル基、架橋用モノマー成分としてアリルグリシジルエーテル($p=3$ モル%)、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体(融解熱量 20 J/g)5g、過塩素酸リチウム1.45g、イオン伝導性の液体としてプロピレンカーボネート5g、架橋助剤としてトリエチレングリコールジメタクリレート0.25g、ラジカル開始剤としてジクミルパーオキサイド0.025gをトルエン13g、1,2-ジメトキシエタン13gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中 100°C で1時間乾燥した後、さらに架橋するために窒素雰囲気下において 150°C で5時間処理し、プロピレンカーボネートを約50重量%含んだ高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙のみをはがした。すると正極上に均一に転写された高分子固体電解質薄膜が作製された。

【0037】比較例1

重量平均分子量100万のポリエチレンオキシド(融解

熱量 180 J/g)10g、過塩素酸リチウム1.45gをアセトニトリル50gに溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中 100°C で1時間乾燥し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙から剥離させることができず、転写は不可能であった。

【0038】比較例2

式Aにおいて、 $m=97$ モル%、 $n=3$ モル%、 $p=0$ モル%、 R^1 =メチル基、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体(融解熱量 90 J/g)10g、過塩素酸リチウム1.45gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてシリコン紙に塗布し、大気中 100°C で1時間乾燥し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。これを正極上に貼り合わせた後、離型紙から剥離させることができず、転写は不可能であった。

【0039】比較例3

式Aにおいて、 $m=80$ モル%、 $n=20$ モル%、 $p=0$ モル%、 R^1 =メチル基、 $k=2$ である重量平均分子量100万の共重合体(融解熱量 20 J/g)10g、過塩素酸リチウム1.45gをトルエン25g、1,2-ジメトキシエタン25gからなる溶媒に溶かした。次にこれをブレードコートにてガラス基板上に塗布し、大気中 100°C で1時間乾燥し、高分子固体電解質薄膜を作製した。高分子固体電解質薄膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。これを正極上に貼り合わせた後、ガラス基板から剥離させることができず、転写は不可能であった。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、離型性を有する基材上にコーティングされた高分子薄膜は、基材との離型性が非常に優れるため、本発明のような結晶性の低く、強度が劣る高分子薄膜を、薄膜の形状を保ったまま電極上に直接転写することが容易となる。また、負極に金属リチウムを用いた場合でも、負極上への直接の転写が可能であるという利点を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

C08L 71/02

H01M 6/18

10/40

// B29K 71:00

B29L 7:00

FI

C08L 71/02

H01M 6/18

10/40

E

B

* NOTICES *

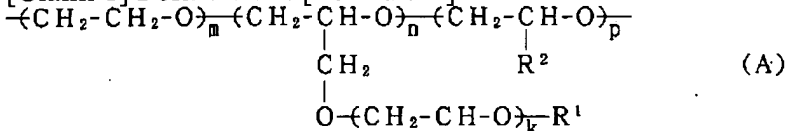
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula A : [Formula 1]



the inside of a formula, and m -- 50-95-mol % and n -- 5-50-mol % and p -- 0-10-mol % -- The substituent in which R1 contains the alkyl group of carbon numbers 1-12 in, and R2 contains a crosslinking reaction nature machine, k the polyether polymer and electrolyte salt compound of weight average molecular weight 100,000-4 million which are shown for the integer of 1-4 The manufacture method of the solid-polymer-electrolyte thin film characterized by removing a solvent and forming a macromolecule thin film after making it dissolve in an organic solvent with a boiling point of 60 degrees C - 300 degrees C and applying this on the base material of a mold-release characteristic.

[Claim 2] It is the manufacture method of the solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 1 characterized by 5-40-mol % and p being the bases which 60-90-mol % and n become from the alkyl group to which combined R1 with the alkyl group of carbon numbers 1-6 0-5-mol%, and m combined R2 with the reactant silicon machine, the epoxy group, the ethylene nature unsaturation machine, or the halogen atom in the polyether polymer shown by Formula A.

[Claim 3] The manufacture method of a solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 1 that an organic solvent is characterized by including 30 % of the weight - 70% of the weight of an aromatic compound.

[Claim 4] The manufacture method of a solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 3 that an aromatic compound is characterized by including any one or more sorts in benzene, toluene, and a xylene.

[Claim 5] The manufacture method of a solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 1 that the front face of the base material of a mold-release characteristic is characterized by carrying out silicone processing.

[Claim 6] The manufacture method of the solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 1 characterized by removing a solvent and constructing a bridge in a polyether polymer further after applying on the base material of a mold-release characteristic.

[Claim 7] The manufacture method of the solid-polymer-electrolyte thin film according to claim 1 characterized by dissolving the ion conductivity organic compound other than a polyether polymer and an electrolyte salt compound in an organic solvent further.

[Claim 8] The laminating method of a up to [the electrode of the solid-polymer-electrolyte thin film characterized by imprinting on an electrode the solid-polymer-electrolyte thin film manufactured by claims 1-7 by the method of a publication at either].

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a solid-polymer-electrolyte thin film, and the laminating method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A solid polymer electrolyte does not have problems, such as a liquid spill, compared with the cell which used the conventional electrolytic solution, and since there is an advantage that high-reliability is securable, it is in the limelight in recent years. However, the method of making thickness of a solid electrolyte thin, in order to compensate this, although a solid electrolyte has the fault that only the thing of small capacity is obtained extremely when internal resistance becomes high and ionic conductivity uses as an electrolyte of a cell compared with the conventional electrolytic solution for a low reason is taken. It is usually thought that 50 micrometers or less are suitable for this thickness.

[0003] For example, as shown in the example of JP,5-47386,A as a method of creating a solid electrolyte thin film, the method of applying a solid electrolyte solution on a glass substrate, and creating a thin film is raised. However, if it is this method, since the adhesion of a substrate and a macromolecule thin film is high, it will become difficult to make a thin film exfoliate independently. Although the method of producing a macromolecule thin film by applying the solution of a direct solid polymer electrolyte and making it dry on a positive electrode is taken in JP,5-198303,A in order to conquer this problem, a positive electrode swells this method or the problem that positive-electrode material begins to melt into a solvent, and flows produces it. Or when using the method of coating directly on a negative electrode and a metal lithium is used for a negative electrode, there is a problem that a solvent reacts with a lithium. Moreover, although the method of coating up to a positive electrode directly from the extruder which T dice attached is taken after carrying out melting of solid electrolyte polymer itself to JP,7-161362,A, the problem that it is unsuitable for producing a thin film thin enough as a solid polymer electrolyte, and a solid polymer electrolyte denatures or decomposes into it in a temperature field required to present an extruder produces this method.

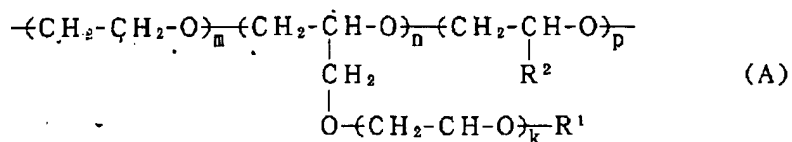
[0004] Moreover, generally, weight average molecular weight must usually be a low-concentration solution below 10wt(s).%, for, as for the polymer of the 100,000 or more amounts of macromolecules, weight average molecular weight's obtaining the viscosity suitable for coating although there is an advantage of being easy to hold a configuration also at a room temperature compared with 10,000 or less polymer. Such a low-concentration solution needs comparatively thick coating thickness, in order to obtain the film of thickness usually needed as a solid electrolyte. For this reason, at the time of dryness, a lot of foams accompanying evaporation of a solvent were generated, and only the unsuitable thing was able to be obtained to the solid electrolyte thin film.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the method of manufacturing the solid-polymer-electrolyte thin film which has the outstanding processability and outstanding homogeneity in view of the above actual condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem] After this invention persons dissolved the polyether polymer and electrolyte salt compound which have the basis which contains an ether machine and/or crosslinking reaction nature at a specific rate as a result of wholeheartedly examination aiming at solving the above-mentioned technical problem in the organic solvent with a boiling point of 60 degrees C or more and applied this on the base material of a mold-release characteristic, by removing a solvent, they were uniform and found out that processability could moreover produce a good solid-polymer-electrolyte thin film. [0007] this invention is Formula A. : [Formula 2]



the inside of a formula, and m -- 50-95-mol % and n -- 5-50-mol % and p -- 0-10-mol % -- The substituent in which R1 contains the alkyl group of carbon numbers 1-12 in, and R2 contains a crosslinking reaction nature machine, The weight average molecular weight shown for the integer of 1-4 k the polyether polymer and electrolyte salt compound of 100,000-4 million After making it dissolve in an organic solvent with a boiling point of 60 degrees C - 300 degrees C and applying this on the base material of a mold-release characteristic, a solvent is removed and the manufacture method of the solid-polymer-electrolyte thin film characterized by forming a macromolecule thin film is offered.

[0008] In a polyether polymer, the mole fraction of an ethylene oxide repeat unit is 95% or less. This polymer has [this] low crystallinity and excelling in ion conductivity is shown. According to crystallinity being still lower, since the adhesive property of an electrode and polymer becomes good, ion conductivity improves between an electrode and a solid electrolyte interface. 50 or less J/g has the more preferably desirable amount of heat of fusions of the polymer used as a crystalline index 70 or less J/g. If the rate p of the cross-linking repeat unit which has R2 set becomes more than 10 mol %, elasticity is lost, a front face will not become a smooth thin film, but an adhesive property will be lost. [0009] In the polyether polymer especially shown by Formula A, it is desirable that 60-90-mol % and n are the alkyl groups to which combined R1 with the alkyl group of carbon numbers 1-6 0-5-mol%, and 5-40-mol % and p combined [m] R2 with the reactant silicon machine, the epoxy group, the ethylene nature unsaturation machine, or the halogen atom.

[0010] The repeat unit which has R2 set in a polyether polymer is constituted by the monomer which has a substituent containing a crosslinking reaction machine. R2 may be the alkyl group combined with the cross-linking reaction machine. Cross-linking reaction machines are reactant silicon, an epoxy group, an ethylene nature unsaturation machine, and a halogen atom. As a monomer which has a substituent containing a crosslinking reaction nature machine, you may be a reactant silicon machine content monomer, an additional epoxy-group content monomer, an ethylene nature unsaturation machine content monomer, or a halogen atom content monomer.

[0011] As a monomer which has reactant silicon, gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyltrimethoxysilane, 1, 2-epoxybutyltrimethoxysilane, 1, 2-epoxy pentyl trimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0012] As an additional epoxy-group content monomer, it is 2 and 3-epoxy propyl - 2', the 3' - epoxy -2'-methylpropyl ether, Ethylene glycol -2, 3-epoxy propyl - 2', the 3' - epoxy -2'-methylpropyl ether, A diethylene glycol -2, 3-epoxy propyl - 2', the 3' - epoxy -2'-methylpropyl ether, 2-methyl - 1, 2, 3, 4-diepoxy butane, 2-methyl - 1, 2, 4, 5-diepoxy pentane, 2-methyl - 1, 2, 5, 6-diepoxy hexane, a hydroquinone -2, 3-epoxy propyl - 2', the 3' - epoxy -2'-methylpropyl ether, A catechol -2, 3-epoxy propyl - 2', the 3' - epoxy -2'-methylpropyl ether, etc. are mentioned.

[0013] As a monomer which has an ethylene nature unsaturation machine Allyl glycidyl ether, 4-vinyl cyclohexyl glycidyl ether, alpha-TERUPI nil glycidyl ether, cyclohexenyl methyl glycidyl ether, p-vinylbenzyl glycidyl ether, allyl-compound phenyl glycidyl ether, Vinyl glycidyl ether, 3, a 4-epoxy-1-butene, 3, 4-epoxy-1-pentene, 4, a 5-epoxy-2-pentene, 1, 2-epoxy -5, 9-cyclo dodeca diene, 3, a 4-epoxy-1-vinyl cyclohexene, 1, a 2-epoxy-5-cyclo octene, Metaglycidyl acrylate, glycidyl-methacrylate, sorbic-acid glycidyl, cinnamic-acid glycidyl, crotonic-acid glycidyl, and glycidyl-4-HEKISENOETO, oligo epichlorohydrin allyl glycidyl ether, etc. are mentioned. A polyether polymer is obtained by carrying out the polymerization of the monomer with the usual polymerization method which carries out the polymerization of the epoxide monomer.

[0014] If the polyether copolymer of this invention or the bridge formation object of this copolymer and an organic solvent, or number average molecular weight is meltable as an electrolyte salt compound used in this invention to the constituent which consists of either the derivative of the polyalkylene glycol of 200-5000, a metal salt or the metal salt of this derivative, although it is good, the next thing will be used preferably anything.

[0015] Namely, the cation chosen from a metal cation, an ammonium ion, friend JINIUMU ion, and GUANIJIUMU ion, A chloride ion, bromine ion, iodine ion, perchloric acid ion, thiocyanic-acid ion, Tetrafluoro boron acid ion, a nitrate ion, AsF6-, PF6-, Stearyl sulfonic-acid ion, octyl sulfonic-acid ion, the dodecylbenzenesulfonic acid ion, Naphthalene sulfonic-acid ion, dodecyl naphthalene sulfonic-acid ion, 7, 7, 8, and 8-tetracyano-p-quinodimethan ion, R10SO3-, [(R10SO2) (R11SO2) N]-, [(R10SO2) (R11SO2) (R12SO2) C]-, and [(R10SO2) (R11SO2) YC]- from -- the compound which consists of a selected anion is mentioned However, R10, R11, R12, and Y are electronic suction nature machines. It is R10, R11, and R12 preferably. A carbon number is the perfluoroalkyl machine or perfluoro aryl group of 1-6 respectively independently, and Y is a nitro group, a nitroso group, a carbonyl group, a carboxyl group, a cyano group, or a trialkylammonium machine. Even if R10, R11, and R12 are respectively the same, they may differ.

[0016] The cation of transition metals can be used as a metal cation. The cation of the metal preferably chosen from

Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, and Ag metal is used. Moreover, a desirable result is obtained even if it uses the cation of the metal chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, and Ba metal. It is free to use together two or more kinds of above-mentioned compounds as an electrolyte salt compound.

[0017] the total number of mols of the ether oxygen atom with which the amount of the fusibility electrolyte salt compound used included the principal chain and side chain of a polyether copolymer -- receiving -- the value of a mole ratio [(the number of mols of an electrolyte salt compound)/(the total number of mols of the oxygen atom of the ether of a polyether copolymer)] -- 0.0001-5 -- the range of 0.001-0.5 is preferably good. If this value exceeds 5, processability, a moldability, and the mechanical strength and flexibility of a solid electrolyte that were acquired will fall, and ion conductivity will also fall further.

[0018] An organic solvent has the boiling point of 60 degrees C - 300 degrees C, for example, 80 degrees C - 130 degrees C, in one atmospheric pressure. As an organic solvent, for example An acetonitrile, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, a tert-butyl ether, an iso-butyl ether, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-ethoxy methoxyethane, an ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, Halogenated-aromatics compounds, such as hydrocarbon aromatic compounds, such as a diethylene glycol monoethyl ether, benzene, toluene, a xylene, and a cumene, a chlorobenzene, and a dichlorobenzene, or two or more sorts of such mixture are mentioned. However, it is not limited to these. Moreover, the blending ratio of coal of an organic solvent and the combination method are arbitrary.

[0019] an organic solvent -- 30 % of the weight - 70% of the weight of aromatic compound **** -- things are desirable. The solution of the concentration for which it was suitable as a coating solution, and viscosity can be obtained by carrying out like this. If lower than 30 % of the weight, the viscosity of a coating solution is too high and may be unable to produce the target thin film. Moreover, if [than 70 % of the weight] more, when becoming [it / to dissolve it] impossible and coating the base material of a mold-release characteristic with an electrolyte salt compound, the problem of a solution being crawled and being unable to produce a uniform film may arise. It is still more desirable that an aromatic compound contains any one or more sorts in benzene, toluene, and a xylene.

[0020] As a base material which has a mold-release characteristic, Teflon, a silicone converted paper, polypropylene lamination paper, urethane lamination paper, the silicone processing PET, etc. are mentioned. However, it is not limited to these. Moreover, the front face of the base material of a mold-release characteristic has that desirable by which silicone processing was carried out.

[0021] The method using a reverse roll coater, a right rotation roll coater, a gravure coating machine, a knife coating machine, a rod coating machine, a curtain coating machine, a fountain coating machine, an air doctor coating machine, a kiss coating machine, a blade coating machine, a cast coating machine, the spray coater, the spin coater, the knockout coating machine, the hot-melt coating machine, etc. as an application to the base material of a mold-release characteristic is mentioned.

[0022] Moreover, although it is the removal method of the solvent after [a mold release base-material top] applying, any of a vacuum drying or stoving are sufficient, and these may be combined. Within the limits of drying temperature of 25 degrees C - 200 degrees C is more preferably desirable -40-400 degrees C. Less than 5 minutes of the drying time are still more preferably desirable less than 30 minutes more preferably for less than 2 hours. Moreover, you may replace the atmosphere at the time of dryness by inert gas, such as N₂ and Ar.

[0023] Furthermore, the manufacture method of a solid-polymer-electrolyte thin film may include the bridge formation process of a polyether copolymer. Although bridge formation may be next any before applying to up to a mold-release characteristic base material the constituent for thin films which consists of a polyether polymer, an electrolyte salt compound, and an organic solvent or, its application back is desirable. The bridge formation method may change with substituents containing crosslinking reaction nature. For example, as the bridge formation method of a reactant silicon machine content copolymer, the water of the amount of catalysts is added, processing of heating etc. mentions, and it is ***** . Addition of polyamine and acid anhydrides is mentioned as the bridge formation method of the epoxy-group content copolymer of a side chain. Moreover, as the bridge formation method of an ethylene nature unsaturation machine content copolymer, you may use activity energy lines, such as a radical initiator chosen from organic peroxide, an azo compound, etc., ultraviolet rays, and an electron ray. The cross linking agent which has a silicon hydride can also be used. As the bridge formation method of a halogen atom content copolymer, cross-linking-agent addition of polyamine and mercapto imidazoline is mentioned.

[0024] Moreover, an ion conductivity organic compound may be included in a macromolecule thin film. An ion conductivity organic compound may be a liquid. As an ion conductivity liquid, although ethylene carbonate, diethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyl lactone, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, a dioxolane, a sulfolane, or these two or more sorts of mixture are mentioned, it is not limited to these. Moreover, as the combination method of an ion conductivity organic compound, an ion conductivity organic compound is dissolved in an organic solvent together with a polymer and an electrolyte salt compound, and the method of removing only an organic solvent at the

temperature of 150 degrees C or less, and a polymer and an electrolyte salt compound are dissolved in an organic solvent after applying this to a base material, and although there is the method of infiltrating an ion conductivity compound (especially liquid) into a base material after an application and dryness about this, it is not limited to these. The blending ratio of coal of an ion conductivity organic compound is arbitrary.

[0025] Moreover, you may put in the reinforcing agent for raising a mechanical strength to a macromolecule thin film. as a reinforcing agent -- the thing of the shape of fine particles of a silica, an alumina, a titania, and a zirconia -- or although the thing of the shape of a sheet, such as paper and a nonwoven fabric, or these two or more sorts of mixture are mentioned, it is not limited to these. Although the method of coating this is raised when a reinforcing agent is a sheet-like, the method of making it mix together as a method of including a reinforcing agent in a macromolecule thin film at the time of coating solution production, when reinforcing agents are fine particles, and, it is not limited to these.

[0026] The laminating method to the electrode of the solid polymer electrolyte characterized by this invention imprinting the produced solid-polymer-electrolyte thin film on an electrode is also offered. The imprint method is in the state where the obtained solid-polymer-electrolyte thin film is located between a base material and an electrode, and after it sticks with an electrode the base material which has a solid-polymer-electrolyte thin film, it consists of pulling apart a base material and an electrode. Only the base material of a mold-release characteristic separates and the electrode to which the solid-polymer-electrolyte thin film adhered is obtained. Even if a base material and the electrode to stick are positive electrodes, they may be a negative electrode.

[0027]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these.

[0028] In the example type A of creation of example of manufacture 1 positive electrode $n = 20\text{-mol\%}$, $p = 0\text{-mol\%}$, dissolved $R1 =$ methyl group, 10g [of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$], and cobalt acid lithium 35g, acetylene black 5g, and 1.45g of lithium perchlorates in acetonitrile 80g, and apply on aluminum foil with width of face of 15cm, a length [of 20cm], and a thickness of 30 micrometers, it was made to dry in a blade coating machine, and the positive electrode was formed $m = 80$ The thickness of a positive electrode was 50 micrometers.

[0029] In the example type A of creation of a negative electrode $n = 20\text{-mol\%}$, $p = 0\text{-mol\%}$, dissolved $R1 =$ methyl group, 10g [of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$], and difficulty graphitization carbon 30g, and 1.45g of lithium perchlorates in acetonitrile 80g, and apply on copper foil with width of face of 15cm, a length [of 20cm], and a thickness of 30 micrometers, it was made to dry in a blade coating machine, and the negative electrode was formed $m = 80\text{-mol\%}$. The thickness of a negative electrode was 50 micrometers.

[0030] In the example 1 formula A, an $R1 =$ methyl group, 10g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 3$, and 1.45g of lithium perchlorates were melted $p = 0\text{-mol\%}$ $n = 20\text{-mol\%}$ $m = 80\text{-mol\%}$ to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g. Next, this was applied to silicone paper (release paper) in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Only the release paper was stripped after sticking this on a positive electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the positive electrode was produced.

[0031] Only lamination and the release paper were stripped for the solid-polymer-electrolyte thin film produced like example 2 example 1 on the negative electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the negative electrode was produced.

[0032] Only lamination and the release paper were stripped for the solid-polymer-electrolyte thin film produced like example 3 example 1 on the metal lithium foil with a thickness of 0.5mm. Then, the solid electrolyte thin film uniformly imprinted on the metal lithium foil was produced.

[0033] In the example 4 formula A, an $R1 =$ methyl group, 10g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, and 1.45g of lithium perchlorates were melted $p = 0\text{-mol\%}$ $n = 20\text{-mol\%}$ $m = 80\text{-mol\%}$ to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g. Next, this was applied to silicon paper in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced in the silicon paper. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Only the release paper was stripped after sticking this on a positive electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the positive electrode was produced.

[0034] In the example 5 formula A, allyl glycidyl ether ($p = 3\text{-mol\%}$), 10g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, and 1.45g of lithium perchlorates were melted as an $R1 =$ methyl group and a monomer component for bridge formation $n = 20\text{-mol\%}$ $m = 77\text{-mol\%}$ to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g. Next, this was applied to silicon paper in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Only the

release paper was stripped after sticking this on a positive electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the positive electrode was produced.

[0035] It sets at example 6 ceremony A, and is allyl glycidyl ether ($p = 3\text{-mol } \%$) as $m = 77\text{-mol } \%$ and $n = 20\text{-mol } \%$, an $R1 =$ methyl group, and a monomer component for bridge formation. Dicumyl peroxide 0.05g was melted as triethylene-glycol dimethacrylate 0.5g and a radical initiator to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g as 10g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, 1.45g of lithium perchlorates, and a bridge formation assistant. Next, after applying this to silicon paper in the blade coating machine and drying at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, in order to construct a bridge further, it processed at 150 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Only the release paper was stripped after sticking this on a positive electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the positive electrode was produced.

[0036] It sets at example 7 ceremony A, and is allyl glycidyl ether ($p = 3\text{-mol } \%$) as $m = 77\text{-mol } \%$ and $n = 20\text{-mol } \%$, an $R1 =$ methyl group, and a monomer component for bridge formation. Dicumyl peroxide 0.025g was melted as triethylene-glycol dimethacrylate 0.25g and a radical initiator as propylene carbonate 5g and a bridge formation assistant to the solvent which consists of tolueneg [13] and 1 and 2-dimethoxyethane 13g as 5g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, 1.45g of lithium perchlorates, and an ion conductivity liquid. Next, after applying this to silicon paper in the blade coating machine and drying at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, in order to construct a bridge further, it processed at 150 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, and the solid-polymer-electrolyte thin film which contained propylene carbonate about 50% of the weight was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Only the release paper was stripped after sticking this on a positive electrode. Then, the solid-polymer-electrolyte thin film uniformly imprinted on the positive electrode was produced.

[0037] Polyethylene-oxide (amount of heat of fusions of 180J/g) 10g of example of comparison 1 weight average molecular weight 1 million and 1.45g of lithium perchlorates were melted to acetonitrile 50g. Next, this was applied to silicon paper in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Although this was stuck on the positive electrode, it could not be made to exfoliate from a release paper, but the imprint was impossible.

[0038] In the example of comparison 2 formula A, an $R1 =$ methyl group, 10g (amount of heat of fusions 90 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, and 1.45g of lithium perchlorates were melted $p = 0\text{-mol } \%$ $n = 3\text{-mol } \%$ $m = 97\text{-mol } \%$ to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g. Next, this was applied to silicon paper in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Although this was stuck on the positive electrode, it could not be made to exfoliate from a release paper, but the imprint was impossible.

[0039] In the example of comparison 3 formula A, an $R1 =$ methyl group, 10g (amount of heat of fusions 20 J/g) of copolymers of the weight average molecular weight 1 million which is $k = 2$, and 1.45g of lithium perchlorates were melted $p = 0\text{-mol } \%$ $n = 20\text{-mol } \%$ $m = 80\text{-mol } \%$ to the solvent which consists of tolueneg [25] and 1 and 2-dimethoxyethane 25g. Next, this was applied on the glass substrate in the blade coating machine, it dried at 100 degrees C among the atmosphere for 1 hour, and the solid-polymer-electrolyte thin film was produced. The thickness of a solid-polymer-electrolyte thin film was 50 micrometers. Although this was stuck on the positive electrode, it could not be made to exfoliate from a glass substrate, but the imprint was impossible.

[0040]

[Effect of the Invention] Since the macromolecule thin film coated on the base material which has a mold-release characteristic is very excellent in a mold-release characteristic with a base material according to this invention, crystallinity like this invention is low, and imprinting directly becomes easy on an electrode about the macromolecule thin film in which intensity is inferior, with the configuration of a thin film maintained. Moreover, even when a metal lithium is used for a negative electrode, it has the advantage that the direct imprint of a up to [a negative electrode] is possible.